

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-196677

(P2004-196677A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

A O 1 N 35/06

A O 1 N 35/06

4 H 0 1 1

A O 1 N 35/04

A O 1 N 35/04

4 J 0 3 8

A O 1 N 47/46

A O 1 N 47/46

A O 1 N 63/00

A O 1 N 63/00

A

A O 1 N 65/00

A O 1 N 65/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-364508(P2002-364508)

(22) 出願日

平成14年12月17日(2002.12.17)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 石井 晃

香川県高松市林町2217-14 独立行

政法人産業技術総合研究所四国センター内

(72) 発明者 小比賀 秀樹

香川県高松市林町2217-14 独立行

政法人産業技術総合研究所四国センター内

(72) 発明者 横田 洋二

香川県高松市林町2217-14 独立行

政法人産業技術総合研究所四国センター内

(72) 発明者 梅野 彩

香川県高松市林町2217-14 独立行

政法人産業技術総合研究所四国センター内

最終頁に続く

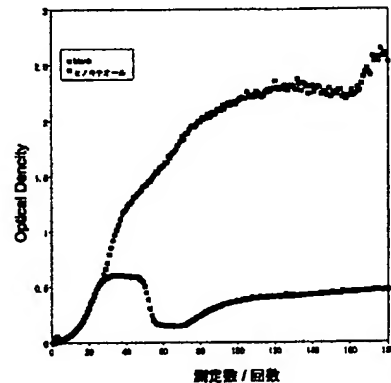
(54) 【発明の名称】 海洋性付着細菌用殺菌剤

(57) 【要約】

【課題】 安価で環境への影響が少ない海洋性付着細菌用殺菌剤を提供する

【解決手段】 生物抽出物、香辛料、多糖類、有機酸及びたんぱく質からなる群から選ばれる少なくとも1種を有効成分とする海洋性付着細菌用殺菌剤。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

生物抽出物、香辛料、多糖類、有機酸及びたんぱく質からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有効成分とする海洋性付着細菌用殺菌剤。

【請求項 2】

船底塗料用として使用される、請求項 1 に記載の海洋性付着細菌用殺菌剤。

【請求項 3】

生物抽出物、香辛料、多糖類、有機酸及びたんぱく質からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を必要に応じて担体に吸着させて船底塗料に配合し、船底に塗布することを特徴とする、船底への海洋性生物の付着防止方法。

【請求項 4】

生物抽出物、香辛料、多糖類、有機酸及びたんぱく質からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有効成分とする船底への海洋性生物の付着防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、海洋性付着細菌用殺菌剤に関し、詳しくは船底塗料等に防汚目的で使用される殺菌剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

海洋性付着生物は、しばしば船底や海中構造物の表面などに群体や群集をなして付着することが知られている。特にフジツボ類などの大型付着生物に起因する船底の汚損は、海水に対する摩擦抵抗を増加させ、船速の低下や燃料の過剰消費を引き起こす原因となっている。また、それらの汚損が、浮力減少や局部・間隙腐食等を引き起こすことも知られ、汚損防止対策は、船舶運行の観点から必要不可欠な対策となっている。

【0003】

従来、汚損防止対策として、船底に防汚剤を添加した塗料の塗布が行われている。この防汚剤には、フジツボ類に対する成長阻害効果がある有機スズが用いられ、付着防止にすぐれた効果をあげていた。

【0004】

しかしながら、有機スズ化合物は難分解性であり、その成長阻害毒性に対する人体や環境への影響が問題となり、1989年、化学物質審査規制法の 1 種特定化学物質に指定され、製造、輸入が禁止されることになり、最近ではその使用が制限されている。代替品として、亜硝酸銅が利用されているが、銅についても環境ホルモンとして長期的には規制の対象にあり、また溶出濃度も有機スズに比べて 4 倍以上の高濃度の溶出を必要とするため環境や生態系への蓄積が懸念されている。

【0005】

このような環境や生態系へ負荷の高い付着抑制剤に替わり、環境に負荷の低い付着抑制の方法が提案されている。この方法は、生物付着初期段階に生成される付着性細菌の群生（バイオフィルム）を溶菌酵素によって除去することにより、バイオフィルムによって促進されるフジツボ類幼生の付着を抑制し、結果的に大型付着生物の付着を防止する方法である。しかしながら、船底塗料に要する溶菌酵素の大量培養は経済的に困難であり、より安価で、かつ環境への負荷が低い付着細菌除去剤が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、天然性有機化合物を用いることにより、安価で環境への影響が少ない海洋性付着細菌用殺菌剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、バイオフィルムを形成する海洋性付着細菌の耐薬品性について鋭意研究を重ねた結果、保存料や香辛料、日持ち向上剤として用いられる天然有機化合物が、海洋性付着細菌に対して殺菌効果を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、植物抽出物、香辛料、多糖類、有機酸及びたんぱく質からなる群から選ばれる少なくとも1種を有効成分とする海洋性付着細菌用殺菌剤に関する。

【0009】

本発明の海洋性付着細菌用殺菌剤は、船底塗料用として好適に使用される。

【0010】

本発明の殺菌剤を船底に塗布し、それらの成分を溶出させることによって海洋性付着細菌に由来する生物皮膜を殺滅し海洋性生物の付着抑制を行う際、安価でかつ環境に対して負荷の小さい天然有機化合物を用いることを特徴とする、付着性細菌除去剤を提供するものである。

【0011】

さらに本発明は、生物抽出物、香辛料、多糖類、有機酸及びたんぱく質からなる群から選ばれる少なくとも1種を有効成分とする船底への海洋性生物の付着防止剤に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、海洋性付着細菌に対して殺滅効果のある天然有機化合物であり、用いられる天然有機化合物としては、例えば植物抽出物や香辛料、多糖類、有機酸、たんぱく質が用いられる。

【0013】

生物抽出物としては、植物抽出物及び動物抽出物が挙げられる。植物抽出物としては、例えば、タンニン、ヒバ油、ヒノキ油、桂皮酸、没食子酸、レンギョウ抽出物、クマザサ抽出物、孟宗竹抽出物、カラシ、ワサビ油、エゴノキ抽出物、ホオノキ抽出物等が用いられ、動物抽出物としては、キトサン、プロタミン等が用いられる。また、その主要成分やその人工合成物も用いられ、例えば、ヒバ油やヒノキ油の主要成分であるヒノキチオールとトロポロン系有機化合物、もしくはクマザサ抽出物や孟宗竹抽出物の主要成分である2,6-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノンやキノン誘導体、もしくはカラシやワサビ油の主要成分であるイソチアン酸アリル化合物等が用いられる。

【0014】

香辛料としては、例えば、シンナモン、キャラウェイ、オレガノ、タイム、クローブ、レモン、ナツメグ、ローレル、サフラン、コリアンダー、山椒、マジョラム、バニラ等が用いられる。また、その主要成分や人工合成物も用いられ、上記香辛料の成分であるシンナミックアルデヒド、シンナミックアルコール、カルボン、カルバクロール、チモール、オイゲノール、リモネン、 β -ピネン、シネオール、サフロール、リナノール、シトロネロール、テルピネオール、バニリン等が用いられる。

【0015】

多糖類としては、例えば、寒天オリゴ糖、ペクチン分解物、キトサンとその分解物が用いられる。またキトサンとその分解物については、pH6以上において殺菌性を示すため、酸性を持つ粘土やゼオライト等の無機化合物と混合して用いることが望ましい。

【0016】

有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などのモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのジカルボン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、リンゴ酸またはその誘導体などの芳香族モノまたはジカルボン酸、クエン酸などのトリカルボン酸等が例示される。

【0017】

10

20

30

40

50

タンパク質としては、リゾチーム、プロタミン、ポリリジンが例示される。

【0018】

好ましい殺菌剤としては、ヒノキチオール、香辛料類、孟宗竹抽出物が例示される。

【0019】

海洋性付着細菌としては、Pseudomonas属、Alteromonas属、Pseudoalteromonas属に属する付着性細菌が例示され、例えば、Pseudoalteromonas carrageenovora、Pseudoalteromonas atlantica、Pseudoalteromonas carrageenovora、Pseudoalteromonas nigrifaciens、Pseudoalteromonas espejiana、Pseudoalteromonas undina 等が挙げられる。

【0020】

本発明の殺菌剤は、船底に直接塗布や塗料に分散して塗布し、海水中で徐々に溶解させることによって、その付着防止効果を発揮する。また例えば、溶出速度を抑制するために、殺菌剤を塗料樹脂に化学結合させ塗布する方法、殺菌剤を粘土、シリカゲル等の多孔性無機担体に吸着させ、それらを塗料に分散して塗布する方法を用いても同様の付着防止効果を発揮する。これらの方法によって溶出した本発明の殺菌剤は、人体や大型動物に対する毒性が無く、また環境に対する蓄積効果も見られないため、環境への影響が少ない。

【0021】

本発明の殺菌剤は、その適用対象に応じて添加量を適宜決定すればよいが、有効成分を約0.005～20%、好ましくは0.01～5%程度の有効成分濃度として作用させることが好ましい。

【0022】

本発明の殺菌剤は、その使用目的に応じて、例えば、液剤（水懸濁剤および油剤を含む。）、ペースト剤、粉剤、粒剤などの公知の剤型に製剤化して使用することができる。好ましくは、例えば、液剤が挙げられる。液剤として製剤化するには、式（1）で表わされる化合物を、適宜溶剤に溶解または分散すればよい。このときに使用される溶媒としては、一般式（1）で表わされる化合物を溶解または分散し得る溶剤であれば特に制限はない。

【0023】

これらの溶剤として具体的には、例えば、水、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノールなどのアルコール系溶媒、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテルなどのエーテル系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ソルベントナフサなどの芳香族系溶媒、例えば、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの極性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は単独または2種以上併用してもよい。

【0024】

本発明の殺菌剤は、船の船底に施工される船底塗料その他の塗膜形成剤に例えば固形物として或いは液剤として配合することにより含有させて使用した場合には、有効成分が塗膜から海水によって流されてしまうことがなく、その効果を良好に維持することができる。

【0025】

【発明の効果】

本発明により、生物付着防止効果を発揮しながら、安価で環境に対する負荷の小さい生物付着抑制剤を提供できる。

【0026】

【実施例】

次に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

海洋性付着細菌 (*Pseudoalteromonas carrageenovora*) を 5 ml の液体培地 (MB 液培地) に植菌し、温度 28℃ にて対数増殖期まで振盪培養した。その後、遠心分離を行い、液体培地を除去した。遠心分離後の培養細菌に 5 ml の海水を加え、遠心分離と海水液の懸濁による細胞洗浄を 2 回行った後、10 ml の海水を加えた。得られた溶液を初期濃度 3 から 5×10^6 cells/ml となるように希釈し、よく攪拌した後、28℃ にて対数増殖初期まで振盪培養した。

10

【0027】

ヒノキチオール 10mg をプラスチックチューブにとり、海水 5ml にて希釈後、攪拌した。ときどき振盪しながら 2 時間放置した。その後遠心分離して、上澄み液 0.5ml を対数増殖初期まで振盪培養した菌体液に混入し、増殖曲線を計測した。

【0028】

なお、増殖曲線測定時の振盪速度は 70rpm、測定間隔は 5 分間で Total 運動時間は 15 時間であった。

【0029】

図 1 に、ヒノキオール添加した菌体培養液と添加しない培養液の、光学密度の経時変化を示す。ヒノキオールを添加しない培養液の光学密度は、時間の経過と共に増加した。これは、菌が培養液中で増殖し光学密度が増加したことを意味する。それに対して、ヒノキチオールを添加した培養液の密度は増加せず、菌の増殖を抑制できたことが分かる。

20

実施例 2

桂皮アルコール、バニリン、桂皮アルデヒド、イソチアン酸エチル、ベンゾキノンを各 10mg に海水 5 ml を加え、溶液を調整した。その後、対数増殖初期まで培養した菌体液に溶液 0.5ml 混入し増殖曲線を計測したところ、培養液の密度は増加せず菌の増殖を抑制出来た。例として、桂皮アルコールの結果を図 2 に示す。

【0030】

実施例 1, 2 で海洋性付着細菌用殺菌剤の効果の確認されたヒノキチオール、桂皮アルコール、バニリン、桂皮アルデヒド、イソチアン酸エチル、ベンゾキノンを船底塗料に配合し、被験物に塗布して実際の海域中で予備実験を行うと、これら化合物を配合しない船底塗料を塗布した場合と比較して、フジツボ類などの大型付着生物に起因する汚損防止に顕著な効果があることが確認される。

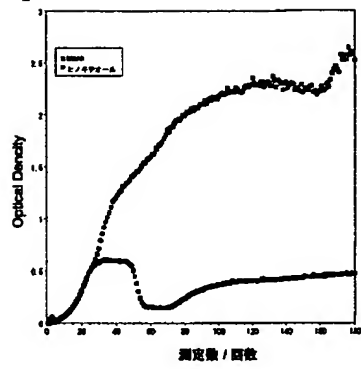
30

【図面の簡単な説明】

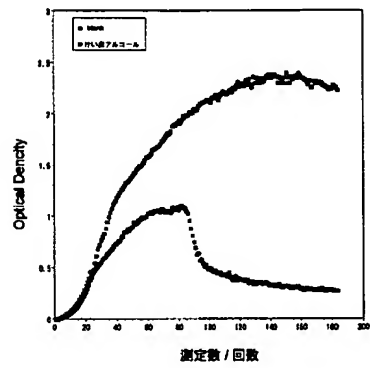
【図 1】 ヒノキオール添加した菌体培養液と添加しない培養液 (blank) の、光学密度の経時変化を示す。

【図 2】 桂皮アルコール添加した菌体培養液と添加しない培養液 (blank) の、光学密度の経時変化を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 5/14

C 0 9 D 5/14

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 201/00

C 0 9 D 201/00

(72)発明者 大井 健太

香川県高松市林町2 2 1 7 - 1 4 独立行政法人産業技術総合研究所四国センター内

F ターム(参考) 4H011 AD01 BA01 BB05 BB22 BC19 DA17 DD07 DF05 DH01

4J038 BA012 BA182 EA011 JA37 JA38 JA39 JA40 JA41 JC43 KA02

NA05 PB07

DERWENT-ACC-NO: 2004-529623

DERWENT-WEEK: 200451

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Microbicide for preventing proliferation and growth of marine adhering bacteria e.g. *Pseudoalteromonas carrageenovora*, comprises living thing extract, spice, polysaccharide, organic acid and/or protein as active ingredient

PATENT-ASSIGNEE: DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO[DOKUN]

PRIORITY-DATA: 2002JP-0364508 (December 17, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2004196677 A	July 15, 2004	N/A	007	A01N 035/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2004196677A	N/A	2002JP-0364508	December 17, 2002

INT-CL (IPC): A01N035/04, A01N035/06, A01N047/46, A01N063/00, A01N065/00, C09D005/14, C09D005/16, C09D007/12, C09D201/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2004196677A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Microbicide for marine adhering bacteria comprises living thing extract (plant and animal extract), spice, polysaccharide, organic acid and/or protein as an active ingredient.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(1) method of preventing adhesion of marine organisms to ships bottom, which involves adsorbing the microbicide to support and blending with paint, which is applied to ships bottom; and

(2) agent for preventing adhesion of marine organisms to ships bottom, which contains the microbicide.

ACTIVITY - Antibacterial; Antifouling.

Pseudoalteromonas carrageenovora was inoculated in 5 ml of MB liquid medium,

shaking culture was carried out at 28 deg. C till the logarithmic growth phase, centrifuged and liquid medium was removed. 5 ml of seawater was added to the cultured bacteria, and a further 10 ml of seawater was added. The obtained solution was diluted and to 5 multiply 10⁶ cell/ml. The shaking culture was carried to logarithmic growth initial stage at 28 deg. C, hinokitiol (10 mg) was added and stirred after dilution, left for 2 hours, centrifuged, 0.5 ml of supernatant liquid was mixed in the microbial cells liquid and the proliferation of *P. carrageenovora* was measured. The observation showed that proliferation of bacteria was effectively suppressed and the optical density of culture solution added with hinokitiol was not increased.

MECHANISM OF ACTION - None given.

USE - For preventing proliferation and growth of marine adhering bacteria such as *Pseudoalteromonas carrageenovora*, *P. atlantica* and *P. nigrifaciens*.

ADVANTAGE - The microbicide is inexpensive and effectively prevents growth and proliferation of marine adhering bacteria.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the variation in time course of an optical density of microbial cells culture solution, which carried out the hinokitiol addition, and the culture solution (blank), which is not added is shown. (Drawing includes non-English language text).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: MICROBE PREVENT PROLIFERATION GROWTH MARINE ADHERE BACTERIA

COMPRISE LIVE EXTRACT SPICE POLYSACCHARIDE ORGANIC ACID PROTEIN ACTIVE INGREDIENT

DERWENT-CLASS: C03 G02

CPI-CODES: C04-A08; C04-A10; C04-B04L; C04-B04M; C04-C02; C04-N04; C14-B15; G02-A03B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 *01*

Fragmentation Code

G036 G571 H4 H401 H461 H8 J5 J561 M210 M213

M232 M240 M281 M320 M415 M510 M520 M530 M541 M781

M904 M905 P300 Q332

Specific Compounds

04126K 04126T 04126U 07367K 07367T 07367U

Chemical Indexing M1 *02*

Fragmentation Code

M417 M423 M781 M905 P300 Q332